

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 59-127372

(43)Date of publication of application : 23.07.1984

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

(21)Application number : 58-002173

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 12.01.1983

(72)Inventor : KAMO YUICHI  
TAKEUCHI SEIJI  
KUMAGAI TERUO  
IWAMOTO KAZUO  
KAWANA HIDEJIRO  
HORIBA TATSUO  
KITAMI NORIKO  
TAMURA KOKI

**(54) ELECTRODE FOR FUEL CELL****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a high mechanical intensity electrode for a fuel cell from which a catalyst is not separated and in which no cracks are caused and a high performance is maintained over a long period by adding a fibrous substance to make a catalyst layer.

**CONSTITUTION:** A catalyst principally consisting of one or more platinum group elements is supported on a porous conductive carrier such as active carbon, furnace black, graphite powder or the like so that mixture of a given concentration of the catalyst is prepared. After a fibrous substance is added to the carrier catalyst powder, a sufficient amount of water is added to the mixture before it is kneaded to prepare a paste. The thus prepared paste, after being sufficiently mixed, is combined with colloidal polytetrafluoroethylene used as a binder before being kneaded again. The thus prepared paste is applied to a porous conductive base material before this is dried and sintered, thereby obtaining an electrode for a fuel cell. As the fibrous substance, polytetrafluoroethylene also used as the binder can be used since it resists a sintering temperature of 200□ 300°C and any substances which can not be activated by electrolyte, fuel and an oxidizing agent may be used. For example glass wool, silica wool, silica, alumina wool, alumina-wool, acid-proof metal wools of tantalum and the like and carbon wool can be used.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—127372

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/86

識別記号

庁内整理番号  
Z 7268—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月23日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 燃料電池用電極

⑯ 特 願 昭58—2173  
⑰ 出 願 昭58(1983)1月12日  
⑱ 発 明 者 加茂友一  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
⑲ 発 明 者 武内壽士  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
⑳ 発 明 者 熊谷輝夫  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
㉑ 発 明 者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
㉒ 発 明 者 川名秀治郎  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
㉓ 発 明 者 堀場達雄  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
㉔ 出 願 人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号  
㉕ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外3名  
最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 燃料電池用電極

特許請求の範囲

1. 導電性多孔質母板状基材と該基材上に1種以上の白金族元素を主成分とする触媒物質、あるいは該触媒物質を導電性多孔質相体に担持せしめた物質を含有する触媒層を形成してなる液体燃料を用いる燃料電池用電極において、該触媒層が繊維状物質を含有することを特徴とする燃料電池用電極。
2. 特許請求の範囲第1項において、繊維状物質が導電性を有することを特徴とする燃料電池用電極。
3. 特許請求の範囲第2項において、燃料電池用電解質として酸性電解質を用いることを特徴とする燃料電池用電極。
4. 特許請求の範囲第3項において、導電性繊維状物質が、触媒層重量当り5～30%含有することを特徴とする燃料電池用電極。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、燃料電池用電極に係り、特に液体燃料を直接用いる燃料電池において、導電性多孔質基材と、この一方の表面、あるいは両表面に形成された触媒層とから成る電極を用いる時、この電極が実用的に形状を保持し、強度を有する長寿命であるための新規な構成に関するものである。

〔従来技術〕

燃料を供給し、電極上で電気化学的に燃料を酸化し、直接電気エネルギーを取り出す燃料電池は古くから研究されてきた。最近、エネルギー源の多様化、燃料の多様化が進む中で、燃料電池の実用化が多くの研究者によつて進められ、注目を集めている。近い将来に実用化段階に入るものとして、リン酸を電解質とする酸素・水系燃料電池がある。これは比較的大きな発電システムとして有効である。一方、可搬用小型発電装置として従来のエンジン発電機に代るものとしてメタノールを直接燃料として用いる燃料電池も有効なものと考えられる。

燃料電池の基本的構成は、2枚の電極板と、この電極間に設けられた電解質層から成っている。電極は、それぞれ導電性多孔質基材、例えば、白金、金、タンタル、炭素質等の網状もしくは布状の基材と、この基材上に1種以上の白金族元素を主成分とする触媒、あるいは、上記触媒を導電性多孔質担体、例えば、活性炭、グラファイト、フーネスブラック等の炭素質担体上に担持した触媒を塗布結着した触媒層とから成っている。燃料電池に燃料が供給されると、電極上の触媒層において、燃料および酸化剤は、電気化学的に反応し、これに伴う電極間の物質移動は電解質を介してイオンの移動として起る。また反応に伴う電気エネルギーは、導電性基材を介して外部回路に与えられる。ここで特に酸性電解質、例えば硫酸水溶液などを用い、メタノールを直接燃料とする燃料電池においては、燃料極は、液体燃料と液状電解質が接する電極であり、他方の電極は、液状の電解質と酸化剤、例えば酸素や空気の様な気体とが接触するガス電極である。従来電極は、1種以上

の白金族元素を主成分とする触媒粉末あるいは、1種以上の白金族元素を主成分とする触媒を、導電性多孔質担体上に担持した粉末に分散性の結着剤、例えばコロイド状ポリテトラフルオロエチレンなどを混合しペースト状とし、これを基材上に塗布して、乾燥後200~320℃の温度で焼成して調製されている。

ここで結着剤として用いられるポリテトラフルオロエチレンはそれ自身不活性で、酸性水溶液には溶れないので、メタノール燃料電池の炭素極の構成材料として重要であり、またメタノール極においても、メタノールの酸化に伴って発生する炭酸ガスの脱離の促進に対しても有効なものである。この様な方法で調製された電極は性能も優れており、少量の触媒で、実用に供し得る電池出力を与え有効な方法といえる。しかしながらこの電極を用いて燃料電池を組み立てたり、燃料電池を運転すると、触媒層が基材から剥離したり、触媒層構成粒子が脱離する現象が起り、燃料電池の出力が得られなかつたり、長時間の運転に伴い出力の低

下が生ずる等の問題があつた。基材との結着力、触媒粉末間の結着力は、結着剤の量を増加すると大きくなるが、用いられる結着剤は、上記した脱水剤（水溶液に濡れない性質）としての機能をもたせており、一般に電気抵抗が大きいために、電極の電気抵抗が大きくなる。さらには、電極調製工程において、触媒および結着剤をペースト状として塗布するが、これを乾燥する工程で触媒層の収縮が起り、ヒビ割れを生ずる。このヒビ割れの程度は用いる触媒粉の性質により異なるが、収縮性の少ない基材上に塗布した場合本質的に避けられないものである。このヒビ割れも燃料電池の性能を大きく低下させるものである。

#### 【発明の目的】

本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決し、電極上から触媒が剥離することなく、かつヒビ割れの無い、高強度で長時間に恒つて高性能を維持する燃料電池用電極を提供することにある。

#### 【発明の概略】

上記目的のため発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。以上に本発明を詳細に説明する。

本発明は、導電性多孔質薄板状基材上に、1種以上の白金族元素を主成分とする触媒あるいは、この触媒を多孔質導電性担体に担持した物質を触媒層として形成する。液体燃料を用いる燃料電池用電極において、該触媒層が繊維状物質を含有することを特徴とするものである。本発明による電極は、例えば以下の様に調製することができる。

予め多孔質導電性担体、例えば活性炭、フーネスブラック、グラファイト粉末等と、1種以上の白金族元素を主成分とする触媒を所定濃度で担持する。担持する方法は、含浸法、沈清法、混練法等通常触媒調製法に用いられるいずれの方法であってもよい。この担体付触媒粉に繊維状物質を添加しさらにペーストとなるに充分な水を添加して混練する。充分に混合した後に結着剤として、コロイド状ポリテトラフルオロエチレンを添加して

さらに混練する。調製されたペーストを導電性多孔質基材上に塗布して、これを乾燥した後焼成すると燃料電池用電極が得られる。本発明による調製法は上記した調製法に限定される事なく、種々の方法で調製される。例えば変形例として、導電性多孔質基材上に、導電性多孔質担体と繊維状物質及び結着剤からなる担体層を予め上記の方法に準じて成形し、その後担体層に触媒成分を含浸担持する方法などは、有効な方法である。本発明に用いられる繊維状物質は、ポリテトラフルオロエチレンが結着剤として機能するための焼成温度200~300℃に耐え、かつ電解質、燃料、酸化剤に不活性のものであればよい。例えばガラスウール、シリカウール、シリカ・アルミナウール、アルミナウール、タンタルその他の耐酸性金属ウール、炭素ウール等を用いることができる。特に導電性を有する金属ウール、炭素ウールは好ましい材料である。繊維の径は、多孔質基材上に形成される触媒層の厚さにもよるが通常触媒層は1mm以下であるので、0.1mm以下が良く繊維の強度とコ

錨金網あるいはエキスパンデットメタル、メタルスクリーン等また多孔性炭素板、カーボクロス、カーボン繊維不織布等を用いることができる。

本発明に用いられる結着剤は従来用いられて来た結着剤のいずれを用いても有効であるが、特にポリテトラフルオロエチレンもしくはその誘導体を用いることは好ましい。添加量は、触媒層重量当り5~50%、好ましくは5~20%である。5%よりも少ない添加では結着剤の効果が顕著でなく、50%よりも多いと、電極の電気抵抗増加により電極性能は低下してしまう。調製時の焼成温度は結着剤の性質によつて異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレンあるいはその誘導体では、200~320℃の範囲が好ましい。またこのポリテトラフルオロエチレンあるいはその誘導体は、撥水性を有するので、これを予め導電性多孔質基材のガスと接触する面に塗布して撥水層を形成したガス電極とする場合にも用いられる。

本発明によつて調製された電極は、触媒層と導電性基材との結着力が大きくまた触媒層粒子間に

ストを考慮すると0.01~0.1mm径が好ましい。0.1mm以上の径では、触媒粉体への分散が不均一で好ましくないが、逆に0.01mm径以下の繊維を用いても本発明の効果は出現する。繊維の長さは、触媒粉の混練によつて切断されるので特に限定はないが、余り長いと混練に長時間かかり好ましくない。また短い場合には本発明の効果が顕著にならず最も好ましい範囲は0.1~10mmである。繊維状物質の添加量は、触媒層の物質により最適量はわずかに変化するが、5~30重量%の添加が好ましい。しかしこれは必ずしも限定的ではなく添加量が少くなると本発明の効果が徐々に少くなり、30重量%よりも多くなると、導電性のない繊維状物質を添加した場合には、電極の抵抗増加が起る。得られたペーストを塗布する寸法は通常用いられるドクターブレード法、ローラー圧着法、スクリーン印刷法等を用いたりあるいは、ハケやヘラで塗布することもできる。本発明に用いられる導電性多孔質基材は、従来用いられてきた電極用基材を用いることができる。例えば、耐酸性の金

は、繊維状物質が介在して結着力を高めると同時に、電極調製時触媒層の乾燥によるヒビ割れが起らなくなる。こうして得られた電極は、燃料電池組立て時の破損もなく、また長時間運転しても、触媒の脱落がない長時間高性能を維持するものである。

#### 〔発明の実施例〕

以下に実施例によりさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

炭素粉末(ファーンズブラック:CS×150A2) 5gとこれに $H_2PtCl_6$  1.05g,  $RuCl_3$  0.51gをとりこれに $H_2O$  300ml加えて攪拌する。 $H_2PtCl_6$ と $RuCl_3$ が溶解した後35% $HCHO$  溶液15mlを添加する。これをドライアイス-エタノール冷媒中で攪拌しながら、溶液を+2~-2℃に冷却する。この溶液に50重量% $KOH$ 水溶液を約2ml/mmの速度で添加する。この間液の温度は+2~-2℃になる様に保持する。添加終了後溶液を室温にもどしさらに30~40℃まで徐々に昇温し、この温度で約30分間攪拌保持して、

$H_2PtCl_4$  と  $RuCl_3$  を還元する。さらにこの溶液を  $50 \sim 60^\circ C$  で約 30 分攪拌した後固形物を水洗しスラリーの pH が 7 以下になるまで洗浄をくり返す。洗浄後のケーキは真空乾燥器  $100^\circ C$  で十分に乾燥する。乾燥した固形物は、解砕する。得られた触媒粉末は、炭素を担体とし、Pt 10 重量%、Ru 5 重量%含有していた。

#### 実施例 2

実施例 1 で得られた触媒粉末 0.75 g をとり、これにカーボン繊維（東レ製、トレカチンブドフアイバー長さ 3 mm）を 0.11 g 添加し乳鉢で  $H_2O$  2.5 ml を加えてよく混練する。繊維が十分に分散した後コロイド状テトラフルオロエチレン液（ダイキン工業製ポリフロンデイスバージョン D1、5 倍希釈：テトラフルオロエチレン 12 重量%含有）を 0.2 ml を加えてよく混合する。このペースト状物質を  $50 \times 100 mm$  の多孔質カーボンペーパー（貝羽化学製、クレコマント E715）に均一に塗布する。これを乾燥後、 $300^\circ C$ 、酸素気流中で 30 分焼成する。得られた触媒は、白金

#### 実施例 5

実施例 1～4 で得られた 7 種の電極と比較的電極の結着強度を比較するために触媒の剝離テストを行つた。上記電極  $25 \times 50 mm$  を試験片として切り出し、これに巾 12 mm の接着テープ（住友スリーエム製、スコッチドラフティングテープ）を触媒層表面に接着し、次いでこのテープを剥ぎ取る。この操作の前次の電極重量の変化を剝離量として、その量を比較した。結果を第 1 表に示す。比較例 1 電極は、触媒層が多量に剝離する。またテスト前の比較例電極には多数の亀裂が観察され、一部には亀裂を通して基材が観察された。一方メタノール極用 1 電極は触媒層表面に亀裂は全く観察されず、剝離テストによる触媒の剝離量は、比較例電極のそれに対して約  $1/10$  以下であつた。またメタノール極用 2 についても剝離量は若しく減少している。

メタノール極用 3～7 電極では、添加した繊維の量を変えたものである。3 重量%添加電極は、触媒層表面にわずかに亀裂が観察されるが、剝離は

$1.5 mg/cm^2$ 、ルテニウム  $0.75 mg/cm^2$  含有しカーボン繊維を、15 重量%含有する。これをメタノール極用電極 1 とした。

#### 比較例 1

実施例 1 において得られた触媒粉末 0.75 g にカーボン繊維を加えない以外は、実施例 2 と全く同様の方法で調製した触媒をメタノール極用比較電極 1 とした。

#### 実施例 3

実施例 1 で調製した触媒粉末 0.75 g にシリカアルミナウール（イソライト工業製、カオウール）0.11 g 添加した以外は、実施例 2 と同様にして調製した電極をメタノール極用電極 2 とした。

#### 実施例 4

実施例 1 で調製した触媒粉末 0.75 g に実施例 2 で用いたカーボン繊維をそれぞれ 0.023 g、0.038 g、0.075 g、0.15 g、0.22 g、を添加して、実施例 2 と同様の方法で調製したものを、メタノール極用電極 3、4、5、6、7 とした。

少くなっている。剝離量は繊維添加量の増加とともに減少し、添加量 5 重量%以上で顕著なことが解る。以上の結果から、本発明による電極では、触媒層表面に亀裂のない、結着力の大きい触媒層を有する電極であることが解る。

#### 実施例 6

炭素粉末（キャボット社製、バルカン XC72R）0.50 g をとりこれに実施例 2 で用いたカーボン繊維 0.075 g 添加し実施例 2 と同様の方法で調製したペーストを、実施例 2 で用いた  $50 \times 100 mm$  のカーボンペーパーの一方の面を予めコロイド状ポリテトラフルオロエチレン添着量が  $1.5 mg/cm^2$  となる様に塗布し乾燥した基材の他方の面に塗布した。これを乾燥後、空气中  $300^\circ C$  で約 30 分間焼成した。次いで  $H_2PtCl_4$  0.11 g を 1.5 ml のエタノールに溶液した液を上記板状成形物の炭素粉末塗布面に含浸し、 $100^\circ C$ 、空气中で乾燥する。これを、水、エタノール 1:1 混合液に 10 重量%  $NaBH_4$  を溶解した液に 2～3 分浸漬し、これを取り出し、十分に水洗した後  $80^\circ C$ 、

空気中で10時間乾燥し、空気極用電極8とした。

#### 比較例2

実施例6において、用いたカーボン繊維を添加しない以外は、実施例6と同様の方法で調製した電極を空気極用比較電極2とした。

#### 実施例7

実施例6及び比較例2で得られた電極を $25 \times 100 \text{ mm}$ に切り出し、これを実施例5と同様の方法で剥離テストを行つた。結果を第2表に示す。比較電極2に比べ空気極用電極8の剥離量が少く、強度が大きいことが解る。

#### 実施例8

実施例2で得られたメタノール極用電極2と実施例7で得られた空気極用電極8を $50 \times 50 \text{ mm}$ に切り出し、これを用いて第1の単電池を構成した。また比較例1で得られたメタノール極用電極と比較例2で得られた空気極用電極を $50 \times 50 \text{ mm}$ に切り出し、これを用いて第2の単セルを構成した。それぞれのセルにおいて1対の電極間には、 $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ に浸漬した陽イオン交換膜(デュ

ボン製、ナフイオン)を電解質として介在させた。酸化剤は空気、燃料は $1 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$ と $3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ を含有する溶液を用い、それぞれ電池外部よりファン及びポンプで連続的に供給した。電池の運転温度は $60^\circ\text{C}$ に保持した。初期の出力は電流密度 $60 \text{ mA/cm}^2$ で、第1の単セルは $0.40 \text{ V}$ 、第2の単セルは $0.43 \text{ V}$ であつた。これを各10時間毎に燃料供給を停止する操作をくり返して200時間運転したところ、第1の単セル電圧は $0.33 \text{ V}$ 、第2の単セル電圧は $0.42 \text{ V}$ であつた。

#### 第1頁の続き

⑦発明者 北見訓子

日立市幸町3丁目1番1号株式会社日立製作所日立研究所内

⑧発明者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号株式会社日立製作所日立研究所内

第 1 表

	繊維状物質	繊維添加量 (重量%)	触媒剥離量 ( $\text{mg/cm}^2$ )
比較例電極1		0	15.5
実施例電極1	カーボン繊維	15	0.86
・ 2	シリカ・アルミナ繊維	15	1.2
・ 3	カーボン繊維	3	4.7
・ 4	・	5	2.8
・ 5	・	10	1.9
・ 6	・	20	0.75
・ 7	・	30	0.78

第 2 表

	繊維状物質	繊維添加量 (重量%)	触媒剥離量 ( $\text{mg/cm}^2$ )
比較例電極2		0	8.5
実施例電極8	カーボン繊維	15	0.63